材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021112401

SnO_2 缓冲层对 VO_2 薄膜微观结构与相变性能的影响

马紫腾[1]，刘 哲[1]，莫敏静[1]，郭佳成[1]，刘 雍[1]，魏长伟[2]，何春清[1]*

（1. 武汉大学 物理科学与技术学院 湖北省核固体物理重点实验室，武汉 430072；
2. 武汉长弢新材料有限公司，武汉 430000）

摘 要： 利用电子束蒸发法在 Si 衬底上制备了不同厚度的 SnO_2 缓冲层，并使用磁控溅射法制备出上层氧化钒薄膜，研究了 SnO_2 缓冲层厚度对于氧化钒薄膜微观结构、相组成以及相变性能的影响。结果表明，引入具有四方金红石结构的 SnO_2 缓冲层后，上层氧化钒薄膜的结晶性变好，随着 SnO_2 缓冲层厚度的增加，沉积的氧化钒薄膜中 V^{4+} 含量逐渐提高，氧化钒薄膜的平均晶粒尺寸增大，成膜质量变好；相变锐度有所降低，热滞回线宽度减小。这些结果表示 SnO_2 缓冲层的引入有利于在硅衬底上生长高质量且相变性能优越的 VO_2 薄膜。

关键词： 缓冲层；氧化钒；金属-绝缘体相变；二氧化锡

中图分类号： TB383.2 **文章编号：** 1001－5868(2022)01－0132－05

Effect of SnO_2 Buffer Layer on Microstructure and Phase Transformation Properties of VO_2 Thin Films

MA Ziteng[1], LIU Zhe[1], MO Minjing[1], GUO Jiacheng[1], LIU Yong[1], WEI Changwei[2], HE Chunqing[1]

(1. Key Lab. of Nuclear Soild State Physics, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, CHN;
2. Wuhan Chamtop New Materials Co. Ltd., Wuhan 430000, CHN)

Abstract: SnO_2 buffer layers with different thicknesses were prepared on silicon substrate by electron beam evaporation, and their influence on the microstructure, phase composition and phase transformation properties of the upper vanadium oxide films deposited by magnetron sputtering were investigated. Experimental results show that the lattice of tetragonal-rutile structure SnO_2 matches well with that of vanadium oxide films, leading to the thin films contains more V^{4+}. When the thickness of SnO_2 buffer layer increases, accompanied by the appearance of more homogeneous sizes of SnO_2 crystallite, larger grain sizes, narrower thermal hysteresis loops and sharper phase transition can be observed for the deposited VO_2 films. Accordingly, this work indicates that the addition of SnO_2 buffer layer with optimal thickness is beneficial to the growth of high-quality VO_2 films with excellent phase transition performance.

Key words: buffer layer; vanadium oxide; metal-insulator phase transition; tin dioxide

0 引言

钒氧化物是近几年来引起广泛关注的具有相变特性的材料，其中钒的价态可为＋2，＋4，＋5 价等。在这些氧化物中，VO_2 的相变温度更接近于室温，其在温度约为 68 ℃[1]时，发生低温单斜晶系（$P2_1/c$，VO_2（M_1））和高温四方晶系（$P4_2/mnm$，VO_2（R））之间的一级可逆相变，这种金属-绝缘体相变（MIT）可以通过热、电或光条件诱导，并且在极短的时间（10^{-13} s）内发生，伴随着电阻率几个数量级的急剧变化，其红外透过率、热性能也有显著改变。这种相变可以归因于强关联电子相互作用（Mott-

收稿日期：2021－11－24.
基金项目：国家重点研发计划项目（2019YFA0210003）；国家自然科学基金项目（12075172，12074291，11875209）.
* 通信作者：何春清 E-mail：hecq@whu.edu.cn

Hubbard 转变）或电子-声子相互作用（Peierls 转变）[2]。由于这些独特的性质，VO_2 成为应用于智能窗、光电开关、传感器和存储设备等领域有广泛发展前途的材料[3]。

当 VO_2 用作各种功能器件，尤其是传感器或光电开关时，要求其工作温度接近室温且具有准确快速的响应，因此需要调控其相变温度以及减小热滞回线的宽度。一般来说，元素掺杂是一种常见的调控 MIT 的方法，虽然高价阳离子掺杂如 W^{6+}，Mo^{6+}，Nb^{5+} 可导致相变温度（T_{MIT}）降低，但是增加掺杂含量通常会导致热滞回线宽度的增加[4]。而在非晶 SiO_2/Si 或 Si 衬底上生长的 VO_2 薄膜的热滞回线宽度往往大于 10 ℃[5-6]，因此进一步减小热滞回线宽度显得尤为重要。在基片和 VO_2 薄膜之间引入缓冲层是改善 VO_2 薄膜相变性能的另一种有效途径。通过引入与 VO_2 晶体结构一致的缓冲层，可缓解 VO_2 薄膜与 Si 衬底之间的晶格失配、改变 VO_2 的微观结构，有效调控其相变性能。

SnO_2 是一种 n 型宽带隙直接半导体（E_g = 3.6 eV，300 K）[7]，它和高温相 VO_2 具有相同的四方金红石晶体结构和空间群。常见的 SnO_2（$a=b=0.474$ nm，$c=0.319$ nm，JCPDS＃41-1445）与四方相 VO_2（$a=b=0.454$ nm，$c=0.288$ nm，JCPDS＃71-4821）的晶格常数相似，是一种很好的缓冲材料。Haitao 等在玻璃衬底上制备了 VO_2/SnO_2 薄膜，发现 125 nm 厚的 SnO_2 缓冲层可以将 VO_2 的热滞宽度降低到 8.8 ℃。然而，SnO_2 缓冲层的制备条件和厚度也会极大地影响其微观形貌，进而影响上层 VO_2 薄膜的电学性能[8]。本项工作利用电子束蒸发法在硅片上制备不同厚度（17～74 nm）的 SnO_2 缓冲层，再利用磁控溅射法制备上层 VO_2 薄膜，系统研究了 SnO_2 缓冲层厚度变化对 VO_2/SnO_2 双层膜的化学组成、微观结构及相变性能的影响。

1　实验

将本征（100）晶面的硅片依次放置于装有丙酮、无水乙醇、去离子水的烧杯中，分别超声波清洗 15 min，清洗后迅速用高纯氮气枪吹干。将洁净的硅片贴于载玻片上放置于电子束蒸发腔室内，使用的仪器为安徽嘉硕真空科技有限公司的 JSD400 电子束镀膜机，蒸发所用的靶材是由压力机将 SnO_2 粉末（99.95%）在 10 MPa 的压力下保持 4 min，压制成的直径为 15 mm 的圆片。蒸发时的真空度为 5×10^{-4} Pa，沉积速率为 3 nm/min。然后将薄膜样品放于管式退火炉中，在高纯氩气环境中退火 60 min，升温速率为 5 ℃/min，退火温度为 550 ℃，使用椭圆偏光仪测量制备出的 SnO_2 薄膜厚度分别为 17，36，54 和 74 nm。在此基础上利用反应磁控溅射法在 SnO_2 缓冲层上沉积 VO_2 薄膜，使用的仪器为安徽嘉硕真空科技有限公司的 JSD300 磁控溅射镀膜机。靶材为纯度 99.95% 的金属钒靶，溅射时通入高纯氩氧混合气体（$Ar:O_2=99:0.7$），真空度为 1×10^{-3} Pa，衬底温度为 500 ℃，溅射功率为 200 W，工作气压为 1.1 Pa，溅射时间统一为 15 min。然后薄膜在高纯氩气气氛中退火，退火温度为 500 ℃，时间为 60 min，待温度缓慢降到室温后将薄膜取出。同样使用椭圆偏光仪测量 VO_2 薄膜的厚度大约为 160 nm。

样品的物相结构由 D8-Advanced 型 X 射线衍射仪（XRD）分析得到，样品中的元素组成及含量使用 SCALAB-250XiXPS 型 X 光电子能谱仪（XPS）分析，薄膜的表面形貌由 S-4800 型扫描电子显微镜（SEM）观察得到，薄膜的电阻随温度变化曲线通过四探针法测量得出。

2　实验结果与分析

图 1 为硅片以及不同厚度 SnO_2 缓冲层上生长的 VO_2 薄膜的 XRD 图谱，所有样品都呈现出多晶生长。通过对照国际标准物质衍射 PDF 卡片 43-1051 可知，$2\theta=27.9°$，37.0°，42.3°和 55.6°的四个特征峰分别对应于 VO_2 单斜相（M_1）的（011），（200），（210）和（211）晶面[9]。同理可知 $2\theta=26.5°$，

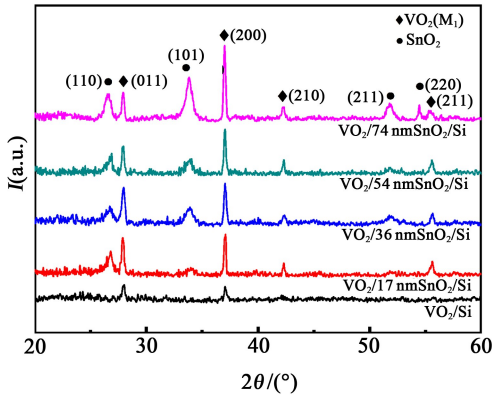


图 1　不同厚度 SnO_2 缓冲层上生长的 VO_2 薄膜的 XRD 谱

33.8°,51.9°和54.7°的特征峰分别对应于SnO_2的(110),(101),(211)和(220)晶面[8],表明制备出的SnO_2缓冲层为四方金红石结构。随着缓冲层厚度的增加,SnO_2的衍射峰强度逐渐加强,表明结晶度增加;并且(101)晶面逐渐代替(110)晶面成为择优取向。同时VO_2在37.0°的衍射峰逐步增强且更加尖锐,VO_2薄膜逐渐沿着M_1相(200)晶面择优生长,说明SnO_2缓冲层的存在缓和了薄膜与硅衬底之间晶型的失配,使得VO_2成膜质量变好。

此外,缓冲层厚度从无增加到74 nm时,VO_2(200)晶面取向峰的半高宽从0.23°减小到0.183°。通过Scherrer公式可计算出薄膜的晶粒尺寸:

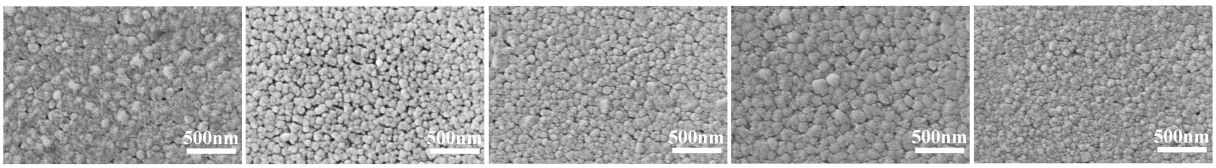
$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \tag{1}$$

其中,K为Scherrer常数(球形微粒通常取0.89),λ为X射线波长(为0.154 nm),β表示样品衍射峰的半高宽,θ则表示衍射角度。不同厚度缓冲层条件下的VO_2薄膜晶粒尺寸如表1所示,容易发现随缓冲层厚度的增加,VO_2薄膜晶粒逐渐增大,这是因为SnO_2中间层的存在避免了VO_2晶格与Si基材的晶格失配,从而有助于VO_2薄膜晶粒在SnO_2薄膜上生长。

表1 不同缓冲层上VO_2薄膜的平均晶粒尺寸

样品编号	S0	S1	S2	S3	S4
缓冲层厚度/nm	0	17	36	54	74
晶粒尺寸/nm	35.19	38.53	40.59	42.91	44.87

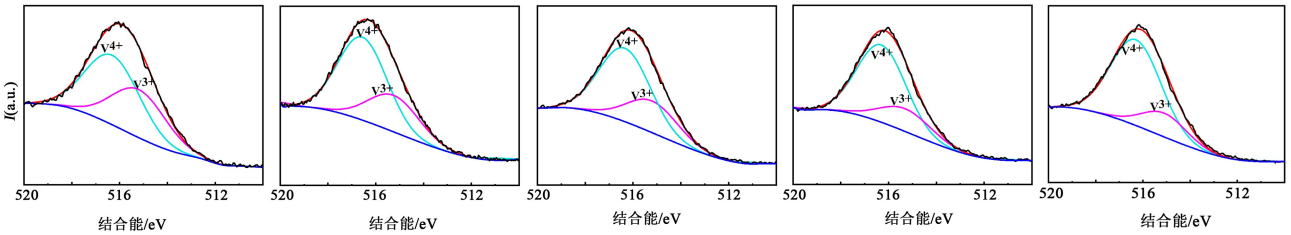
图2(a)~(e)为不同缓冲层厚度下VO_2薄膜样品(依次编号为S0~S4)的微观形貌图,观察到所有样品都表现为颗粒状形态。SEM图像中显示的是薄膜的微观颗粒形态,其大小不同于由Scherrer公式计算出的晶粒尺寸,因为颗粒是由单个或多个晶粒所组成的。从图2(a)可以看出,在Si衬底上沉积的VO_2薄膜的颗粒间距较大并且分布不均匀,这是薄膜与衬底之间晶格失配存在内应力以及热膨胀系数的差异所导致的。此外,在Si衬底上形成较薄的SnO_2层后,晶界开始变得清晰,当缓冲层厚度逐渐增加时,晶粒分布相对均匀且更加致密。这是因为SnO_2缓冲层与VO_2高温相具有相同的晶体结构和相似的晶格参数,为薄膜进一步生长提供成核位点[10]。



(a) S0 (b) S1 (c) S2 (d) S3 (e) S4

图2 不同缓冲层条件下VO_2薄膜的SEM图像

为了获得薄膜中的元素组成,我们对样品进行X射线光电子能谱分析。其中$V2p_{3/2}$轨道可进行分峰拟合,结果如图3所示。V^{3+},V^{4+}和V^{5+}离子对应的结合能位置分别为515.5,516.2和517.3 eV[11],拟合曲线所包含的峰面积表示该价态离子的含量。可以看出所有薄膜样品均包含+3和+4价的钒(所含比例如表2所示),这是由于金属钒在溅射的过程中有氧气参与反应,容易产生相混合物,V^{4+}的含量均在59%以上,V_2O_3可能以分散的团簇微晶存在于薄膜表面,所以在X射线衍射图谱中未显示其特征峰。随着SnO_2缓冲层厚度增加到74 nm,钒氧化物薄膜中V^{4+}的含量增加至80%。这是由于SnO_2缓冲层可释放一部分VO_2薄膜与硅衬底之间由于晶格失配所产生的内应力[12],降低了VO_2晶粒生长所需的能量,使得VO_2薄膜结晶度提高,氧空位减少,V^{4+}的含量增多。因而,随着SnO_2缓冲层厚度



(a) S0 (b) S1 (c) S2 (d) S3 (e) S4

图3 不同缓冲层条件下钒氧化物薄膜样品的XPS图谱

增加，容易获得相对高纯度的 VO_2 薄膜。

表 2　不同缓冲层上钒氧化物薄膜中钒元素价态组成信息

样品编号	S0	S1	S2	S3	S4
缓冲层厚度/nm	0	17	36	54	74
V^{4+}/%	59.1	68.5	69.9	76.4	80
V^{3+}/%	40.9	31.5	30.1	23.6	20

不同厚度的 SnO_2 缓冲层上沉积的 VO_2 薄膜在加热和冷却过程中的电阻-温度相关特性（log$R$-T 曲线）如图 4(a)～(e)所示，插图为 d log(R)/dT 随温度变化的散点图，经高斯拟合后得到的曲线。可以清楚地观察到所有样品从低温绝缘相到高温金属相的明显转变，从图 4(f)中可以看出，SnO_2 缓冲层的电阻值随温度升高略有降低，但没有发生突变，这说明电阻突变是由于沉积层 VO_2 相变导致的，并且薄膜中形成了 VO_2(M_1)相，这也在 XRD 结果中得到证实。

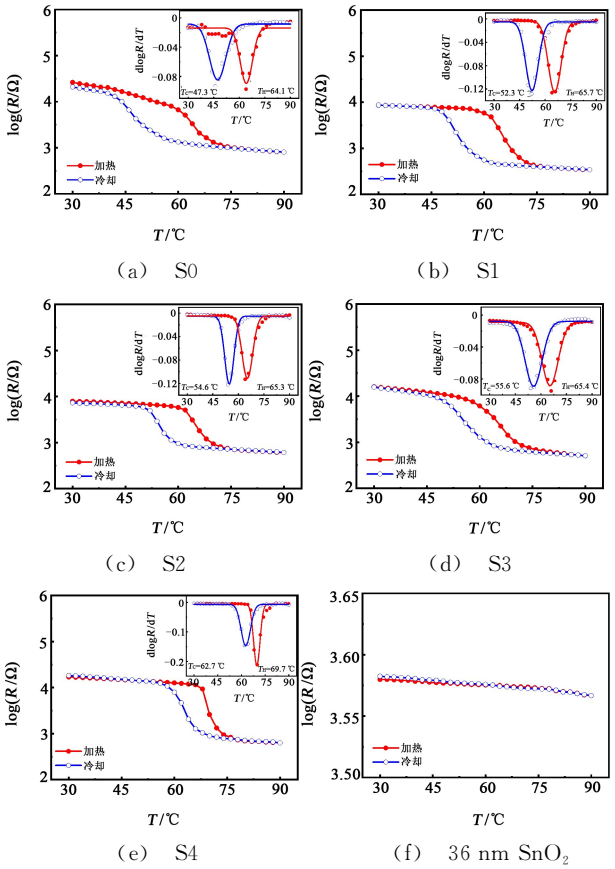


图 4　不同缓冲层条件下 VO_2 薄膜样品和 36 nm SnO_2 缓冲层的电阻随温度变化曲线

为了更加直观地分析 VO_2 的相变过程，对 d log(R)/dT-T 曲线应用 GaussAmp 函数进行拟合，导数曲线的极值即为相变温度(T_{MIT})，T_H 和 T_C 分别表示加热和冷却过程中的相变温度，热滞回线宽度(ΔH)是加热和冷却过程中相变温度之间的差值，即 $\Delta H = T_H - T_C$，相变的锐度(ΔA)由导数曲线的半峰全宽(FWHM)表征，计算所得数据均在表 3 中显示，由于升温过程中的相变锐度(ΔA_H)变化明显，仅计算了 ΔA_H 列于表中。

表 3　不同缓冲层上 VO_2 薄膜的 MIT 特性

样品编号	S0	S1	S2	S3	S4
缓冲层厚度/nm	0	17	36	54	74
T_C/℃	47.3	52.3	54.6	55.6	62.7
T_H/℃	64.1	65.7	65.3	65.4	69.7
ΔH/℃	16.8	13.4	10.7	9.8	7
ΔA_H/℃	9.6	9.1	7.6	12.2	4.9

由表 3 结果容易知道沉积层 VO_2 薄膜的相变特性，如相变温度(T_{MIT})、相变锐度(ΔA)和热滞宽度(ΔH)等，与缓冲层 SnO_2 的厚度密切相关。VO_2 薄膜的热滞宽度(ΔH)发生明显且规律的变化，直接沉积在 Si 衬底上的 VO_2 薄膜的 ΔH 为 16.8 ℃，随着 SnO_2 薄层在薄膜与硅衬底间的厚度增加，VO_2 薄膜的 ΔH 单调减小；当 SnO_2 缓冲层厚度增加到 74 nm 时，ΔH 进一步降低到 7 ℃。容易注意到，VO_2 的 T_C 也随 SnO_2 缓冲层厚度的增加而明显升高，而 T_H 仅略微升高。因此，热滞宽度(ΔH)随 SnO_2 厚度的增加而变窄，这极可能是 VO_2 由在不同厚度 SnO_2 上的结晶状态不同所导致。一般来说，二氧化钒相变中的滞后行为是由于薄膜微观结构、氧空位或间隙氧以及杂质相引起的。在本实验中，所有的样品总体上都是在相同的温度和气体环境下制备的，因此氧空位或间隙氧的影响较小。薄膜中也未含其他掺杂元素，故可忽略杂质相的影响。晶粒平均尺寸是在薄膜微观结构转变中起主要作用的因素之一，在固态相变过程中，热滞宽度与平衡转变温度的偏差(ΔT)直接相关，ΔT 可以表示为[13]

$$\Delta T = 2\gamma / r_c \Delta S \qquad (2)$$

其中，γ 表示单位面积晶粒间的界面能，r_c 为临界晶核尺寸，ΔS 为两种相之间熵值的变化量。在不同厚度 SnO_2 缓冲层上生长的 VO_2 薄膜具有一定的结晶取向，晶粒之间具有原子级且连续的边界，γ 可视为常数，考虑到不同衬底上沉积的 VO_2 薄膜的厚度基本保持一致，故所有样品的 ΔS 也几乎相同。因此，ΔT 与临界晶核尺寸呈反比关系，由于热滞宽度 ΔH 与 ΔT 正相关，所以 ΔH 与 r_c 负相关。因此，VO_2 薄膜的热滞宽度变化主要依赖于其临界晶核尺寸大小，随着 SnO_2 层厚度的增加，VO_2 薄膜的

晶粒长大、结晶状态变好，其临界晶核尺寸趋于变大，从而其热滞宽度变窄。

另外，薄膜相变的锐度（ΔA）与其中相邻晶粒之间的取向差有关。在单晶中，晶粒的生长具有高度一致的取向，晶界处的晶体结构匹配允许发生剪切转变时晶界前沿相对不受阻碍地传播，可产生低至0.1 ℃的转变锐度[14]。然而，由于薄膜中呈现多晶形态，微观结构相对不规则，晶界处缺陷可能导致相变的传播不连续。本实验中，随着引入 SnO_2 缓冲层厚度的增加，VO_2 薄膜的相变锐度呈现减小的趋势，特别是升温过程中 S4 样品的相变锐度明显减小。正是由于 SnO_2 缓冲层厚度增加导致 VO_2 晶粒在(200)取向择优、均匀致密生长，因而减少了沉积层 VO_2 薄膜的晶界及其取向差，从而降低相变传播时跨越晶界所需要的额外的热能，使得相变锐度减小[15]。

3 结论

在本项工作中，采用 SnO_2 薄膜作为 Si 衬底和 VO_2 薄膜之间的缓冲层，通过改变 SnO_2 缓冲层的厚度有效调节了 VO_2 薄膜的微观结构和相变特性。VO_2 生长依赖于 SnO_2 层的结晶状态，而四方金红石结构的 SnO_2 与 VO_2 高温相的晶体结构相同，晶格常数接近，所以降低了 VO_2 结晶成核过程中所需的能量。研究发现，随着 SnO_2 缓冲层厚度的增加，其结晶度提高，使得 VO_2 薄膜的平均晶粒尺寸增大，沿(200)晶面择优、均匀致密生长并且薄膜中的 V^{4+} 比例逐渐提高；VO_2 薄膜的热滞回线宽度减小、相变锐度降低。这些结果表明 SnO_2 是一种有效的缓冲层材料，可以提高硅衬底上 VO_2 薄膜对于温度的响应速度，优化薄膜的热致相变性能。

参考文献：

[1] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys. Rev. Lett., 1959, 3(1): 34-36.

[2] Okazaki K, Sugai S, Muraoka Y, et al. Role of electron-electron and electron-phonon interaction effects in the optical conductivity of VO_2[J]. Phys. Rev. B., 2006, 73: 165116.

[3] Heungsoo K, Nicholas S, Nicholas A, et al. Strain effect in epitaxial VO_2 thin films grown on sapphire substrates using SnO_2 buffer layers[J], AIP Advances, 2017, 7: 105116.

[4] Tan X, Yao T, Long R, et al. Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO_2 triggered by tungsten doping[J]. Scientific Reports, 2012, 2: 466.

[5] Zong H, Geng C, Zhang C, et al. Tuning the electrical and optical properties of Zr_xO_y/VO_2 thin films by controlling the stoichiometry of Zr_xO_y buffer layer [J]. Appl. Surface Science, 2019, 487: 138-145.

[6] Panagopoulou M, Gagaoudakis E, Aperathitis E, et al. The effect of buffer layer on the thermochromic properties of undoped radio frequency sputtered VO_2 thin films[J]. Thin Solid Films, 2015, 594: 310-315.

[7] Nishad G, Deshpande, Jagdish C, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline tin oxide thin films deposited at room temperature[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(23): 8587-8593.

[8] Zong H, Liu H, Yan L, et al. Synchronized improvements of luminous transmittance and solar modulation ability of VO_2 films by employing SnO_2 buffer layers[J]. Thin Solid Films, 2020, 709: 138174.

[9] Li D, Li M, Pan J, et al. Hydrothermal synthesis of Mo-doped VO_2/TiO_2 composite nanocrystals with enhanced thermochromic performance [J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2014, 6(9): 6555.

[10] Li X, Zhang C, Li Y, et al. Structural and microstructural analyses of VO_2 film grown on Si substrate by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2020, 709: 138239.

[11] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Appl. Surface Science, 2011, 257(7): 2717-2730.

[12] Koo H, Xu L, Ko K E, et al. Effect of oxide buffer layer on the thermochromic properties of VO_2 thin films[J]. J. of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(12): 3967-3973.

[13] Zheng T, Sang J, Hua Z, et al. A simple method for synthesizing VO_2 with almost coincident hysteresis loops on Si substrate containing TiO_2 buffer layer[J]. J. of Alloys and Compounds, 2021, 865(4): 158755.

[14] Fitzgerald J V. Anelasticity of Glass: Ⅱ, internal friction and sodium ion diffusion in tank plate glass, a typical soda-lime-silica glass[J]. J. of the American Ceramic Society, 2010, 34(11): 339-342.

[15] Natale J, Hood P J, Harker A B. Formation and characterization of grain-oriented VO_2 thin films[J]. J. of Appl. Phys., 1990, 66(12): 5844-5850.

作者简介：

马紫腾(1997—)，女，硕士研究生，主要研究方向为半导体薄膜、相变薄膜；

何春清(1973—)，男，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为凝聚态物理及核技术应用。